

DE00/00783

4



REC'D 22 MAY 2000	
WIPO	PCT

#3

## Bescheinigung

Die Siemens Aktiengesellschaft in München/Deutschland hat eine Patentanmeldung unter der Bezeichnung

"Organisches elektrolumineszierendes Bauteil"

am 24. März 1999 beim Deutschen Patent- und Markenamt eingereicht.

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

Die Anmeldung hat im Deutschen Patent- und Markenamt vorläufig die Symbole H 05 B, H 01 L der Internationalen Patentklassifikation erhalten.

München, den 11. Mai 2000

Deutsches Patent- und Markenamt

Der Präsident

Im Auftrag

Weihmayer

Aktenzeichen: 199 13 350.6

**PRIORITY  
DOCUMENT**  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

## Beschreibung

## Organisches elektrolumineszierendes Bauteil

- 5 Die Erfindung betrifft ein organisches elektrolumineszierendes Bauteil, insbesondere eine organische lichtemittierende Diode.

10 Wegen der starken Zunahme der Informationsmenge gewinnt die Visualisierung von Daten ständig an Bedeutung. Für den Einsatz in mobilen und tragbaren elektronischen Geräten wurde dazu die Technik der Flachbildschirme („Flat Panel Displays“) entwickelt. Der Markt der Flachbildschirme wird derzeit weitgehend von der Technologie der Flüssigkristall-Anzeigen  
15 (LC-Displays) dominiert. Neben der kostengünstigen Herstellbarkeit, geringer elektrischer Leistungsaufnahme, kleinem Gewicht und geringem Platzbedarf weist die Technik der LC-Displays jedoch auch gravierende Nachteile auf.

- 20 LC-Displays sind nicht selbst-emittierend und daher nur bei besonders günstigen Umgebungslichtverhältnissen leicht abzulesen oder zu erkennen. Dies macht in den meisten Fällen eine Hinterleuchtungseinrichtung erforderlich, die aber die Dicke des Flachbildschirms vervielfacht. Außerdem wird dann  
5 der überwiegende Anteil der elektrischen Leistungsaufnahme für die Beleuchtung benötigt, und es ist eine höhere Spannung für den Betrieb der Lampen oder Leuchtstoffröhren erforderlich, die meistens mit Hilfe von „Voltage-up-Konvertern“ aus Batterien oder Akkumulatoren erzeugt wird. Weitere Nachteile  
30 sind der stark eingeschränkte Betrachtungswinkel der LC-Displays und die langen Schaltzeiten einzelner Pixel, welche typischerweise bei einigen Millisekunden liegen und zudem stark temperaturabhängig sind. Der verzögerte Bildaufbau macht sich beispielsweise beim Einsatz in Verkehrsmitteln  
35 oder bei Videoapplikationen äußerst störend bemerkbar.

Neben den LC-Displays gibt es noch weitere Flachbildschirm-technologien, beispielsweise die Technologie der Flachbildschirm-Kathodenstrahlröhren, der Vakuum-Fluoreszenzanzeigen und der anorganischen Dünnschicht-Elektrolumineszenzanzeigen.

- 5 Diese Technologien haben jedoch entweder noch nicht den erforderlichen technischen Reifegrad erreicht oder sie sind - aufgrund hoher Betriebsspannungen bzw. hoher Herstellungskosten - nur bedingt für den Einsatz in tragbaren elektronischen Geräten geeignet.

10

Anzeigen auf der Basis organischer Leuchtdioden („Organic Light Emitting Diodes“ = OLEDs) weisen die genannten Nachteile nicht auf. Aufgrund der Selbstemissivität entfällt die Notwendigkeit einer Hinterleuchtung, wodurch der Platzbedarf und die elektrische Leistungsaufnahme erheblich reduziert wird. Die Schaltzeiten liegen etwa bei einer Mikrosekunde und sind nur wenig temperaturabhängig, was den Einsatz für Videoapplikationen ermöglicht. Der Ablesewinkel beträgt nahezu 180°, und Polarisationsfolien, wie sie bei LC-Displays erforderlich sind, entfallen, so daß eine größere Helligkeit der Anzeigeelemente erzielbar ist. Weitere Vorteile sind die Verwendbarkeit flexibler und nicht-planarer Substrate sowie eine einfache und kostengünstige Herstellung.

15

20

5

Der Aufbau organischer Leuchtdioden erfolgt typischerweise folgendermaßen.

Ein transparentes Substrat, beispielsweise Glas, wird großflächig mit einer transparenten Elektrode (Bottom-Elektrode, Anode), beispielsweise aus Indium-Zinn-Oxid (ITO), beschichtet. Je nach Anwendung wird dann die transparente Elektrode - mit Hilfe eines photolithographischen Prozesses - strukturiert.

30

- 35 Auf das Substrat mit der strukturierten Elektrode werden eine oder mehrere organische Schichten, bestehend aus Polymeren, Oligomeren, niedermolekularen Verbindungen oder Mischungen

hiervon, aufgebracht. Beispiele für Polymere sind Polyanilin, Poly(p-phenylen-vinyl) und Poly(2-methoxy-5-(2'-ethyl)-hexyloxy-p-phenylen-vinyl). Beispiele für niedermolekulare, bevorzugt positive Ladungsträger transportierende Verbindungen sind N,N'-Bis-(3-methylphenyl)-N,N'-bis-(phenyl)-benzidin (m-TPD), 4,4',4''-Tris-(N-3-methylphenyl-N-phenyl-amino)-triphenylamin (m-MTDATA) und 4,4',4''-Tris-(carbazol-9-yl)-triphenylamin (TCTA). Als Emitter wird beispielsweise Hydroxychinolin-Aluminium-III-salz ( $\text{Alq}_3$ ) verwendet, das mit geeigneten Chromophoren dotiert sein kann (Chinacridon-Derivate, aromatische Kohlenwasserstoffe usw.). Gegebenenfalls können zusätzliche Stoffe, welche die elektrooptischen und die Langzeiteigenschaften beeinflussen, wie Kupfer-Phthalocyanin, vorhanden sein. Das Aufbringen von Polymeren erfolgt meistens aus der flüssigen Phase durch Rakeln oder Spin-coating, niedermolekulare und oligomere Verbindungen werden meistens aus der Gasphase durch Aufdampfen oder „Physical Vapor Deposition“ (PVD) abgeschieden. Die Gesamtschichtdicke kann zwischen 10 nm und 10  $\mu\text{m}$  betragen, typischerweise liegt sie im Bereich zwischen 50 und 200 nm.

Auf die organische(n) Schicht(en) wird eine Gegenelektrode (Top-Elektrode, Kathode) aufgebracht, welche üblicherweise aus einem Metall, aus einer Metall-Legierung oder aus einer dünnen Isolatorschicht und einer dicken Metallschicht besteht. Die Herstellung der Kathodenschicht erfolgt meistens mittels Gasphasenabscheidung durch thermisches Verdampfen, Elektronenstrahlverdampfen oder Sputtern.

Wenn als Kathodenmaterial Metalle verwendet werden, so müssen diese eine geringe Austrittsarbeit (typischerweise  $< 3,7 \text{ eV}$ ) besitzen, damit Elektronen effizient in den organischen Halbleiter injiziert werden können. Meistens werden hierzu Alkalimetalle, Erdalkalimetalle oder Seltenerdmetalle verwendet; die Schichtdicke liegt zwischen 0,2 nm und einigen hundert Nanometern, im allgemeinen jedoch bei einigen 10 Nanometern. Da diese unedlen Metalle unter Atmosphärenbedingungen jedoch

zu Korrosion neigen, ist es erforderlich, auf die Kathodenschicht zusätzlich noch eine Schicht eines edleren, inerteren Metalls, wie Aluminium (Al), Kupfer (Cu), Silber (Ag) oder Gold (Au) aufzubringen, welche die unedle Metallschicht vor Feuchtigkeit und Luftsauerstoff schützt.

Zur Erhöhung der Stabilität der Kathoden gegen eine korrosionsbedingte Defektbildung wird - anstelle eines reinen unedlen Metalls - häufig eine Legierung aus einem effizient elektroneninjizierenden, aber korrosionsanfälligen unedlen Metall (Austrittsarbeit  $< 3,7$  eV) und einem korrosionsbeständigen edlen Metall, wie Al, Cu, Ag und Au, verwendet. Der Anteil des unedlen Metalls an der Legierung kann zwischen einigen Promille und etwa 90 % betragen. Die Legierungen werden meistens durch gleichzeitige Abscheidung der Metalle aus der Gasphase, beispielsweise durch Koverdampfen, gleichzeitiges Sputtern mit mehreren Quellen und Sputtern unter Verwendung von Legierungstargets erzeugt. Aber auch auf derartige Kathoden wird meistens zusätzlich noch eine Schicht aus einem edlen Metall, wie Al, Cu, Ag oder Au, als Korrosionsschutz aufgebracht.

Kathoden aus edlen Metallen, d.h. Metallen mit einer Austrittsarbeit  $> 3,7$  eV, sind, wenn sie in direktem Kontakt zum organischen Halbleiter eingesetzt werden, sehr ineffiziente Elektroneninjektoren. Wird jedoch zwischen der obersten elektronenleitenden organischen Schicht und der Metallelektrode eine dünne isolierende Zwischenschicht (Schichtdicke im allgemeinen zwischen 0,2 und 5 nm) angeordnet, so steigt die Effizienz der Leuchtdioden erheblich. Als isolierendes Material für eine derartige Zwischenschicht kommen Oxide, wie Aluminiumoxid, Alkali- und Erdalkalioxide und andere Oxide, sowie Alkali- und Erdalkalifluoride in Frage (siehe dazu: Appl. Phys. Lett., Vol. 71 (1997), Seiten 2560 bis 2562; US-PS 5 677 572; EP-OS 0 822 603). Auf die dünne isolierende Zwischenschicht wird dann eine Metallelektrode aufgebracht, die aus einem reinen Metall oder einer Metall-Legierung

besteht. Das isolierende Material kann dabei auch zusammen mit dem Elektrodenmaterial durch Koverdampfen aufgebracht werden (Appl. Phys. Lett., Vol. 73 (1998), Seiten 1185 bis 1187).

5

Aufgabe der Erfindung ist es, ein organisches elektrolumineszierendes Bauteil, insbesondere eine organische lichtemittierende Diode, derart auszugestalten, daß einerseits auf eine hermetische Abdichtung der Top-Elektrode verzichtet werden kann und andererseits die Auswahl an auf der Kathodenseite einsetzbaren Materialien vergrößert wird.

10

Dies wird erfindungsgemäß durch ein Bauteil erreicht, das gekennzeichnet ist durch

15

- eine auf einem Substrat befindliche transparente Bottom-Elektrode,
- eine Top-Elektrode aus einem gegen Sauerstoff und Feuchtigkeit inertem Metall,
- wenigstens eine zwischen der Bottom-Elektrode und der

20

- Top-Elektrode angeordnete organische Funktionsschicht und
- eine ein Metallkomplexsalz der Zusammensetzung  $(Me_1)(Me_2)F_{m+n}$  enthaltende Ladungsträgerinjektionsschicht, wobei folgendes gilt:

5

m und n sind jeweils eine ganze Zahl entsprechend der Wertigkeit der Metalle  $Me_1$  und  $Me_2$  (das Metall  $Me_1$  besitzt dabei die Wertigkeit m, das Metall  $Me_2$  die Wertigkeit n),  
 $Me_1 = Li, Na, K, Mg$  oder  $Ca$ ,  
 $Me_2 = Mg, Al, Ca, Zn, Ag, Sb, Ba, Sm$  oder  $Yb$ ,  
 mit der Maßgabe:  $Me_1 \neq Me_2$ .

30

Das wesentliche Merkmal des organischen elektrolumineszierenden Bauteils nach der Erfindung besteht somit in einem spezifischen Aufbau auf der Kathodenseite, nämlich in der Kombination einer gegenüber Umwelteinflüssen indifferenten

35

Top-Elektrode mit einer Ladungsträgerinjektionsschicht aus einem speziellen Metallkomplexsalz der Zusammensetzung  $(Me_1)(Me_2)F_{m+n}$ , d.h. einem Doppelfluorid. Aufgrund dieses

Aufbaus kann eine hermetische Abdichtung bzw. Versiegelung der Top-Elektrode unterbleiben. Durch das spezielle Material für die Ladungsträgerinjektionsschicht wird nicht nur das Angebot für die auf der Kathodenseite einsetzbaren Materialien verbreitert, sondern durch dieses Material wird auch eine Verbesserung der Emissionseigenschaften erreicht, die in einer deutlich höheren Lichtausbeute, einer verringerten Betriebsspannung und einer längeren Lebensdauer im Betrieb zum Ausdruck kommt.

Die Ladungsträgerinjektionsschicht (aus einem speziellen Metallkomplexsalz) ist vorzugsweise als dünne Isolierschicht zwischen der Top-Elektrode und der organischen Funktionsschicht angeordnet, beim Vorhandensein mehrerer Funktionsschichten zwischen der obersten Funktionsschicht und der Top-Elektrode. Befindet sich beim Bauteil nach der Erfindung auf der (obersten) Funktionsschicht zusätzlich noch eine Elektronentransportschicht, so ist die Ladungsträgerinjektionsschicht zwischen dieser Schicht und der Top-Elektrode angeordnet. In allen diesen Fällen beträgt die Dicke der Ladungsträgerinjektionsschicht vorzugsweise etwa 0,1 bis 20 nm.

Die Ladungsträgerinjektionsschicht kann quasi aber auch in die Top-Elektrode, in die (oberste) organische Funktionsschicht oder in eine gegebenenfalls vorhandene Elektronentransportschicht integriert sein, d.h. das Metallkomplexsalz ist dann Bestandteil einer der genannten Schichten. Die Herstellung derartiger Schichten kann vorteilhaft durch Koverdampfen der entsprechenden Materialien erfolgen, beispielsweise durch Koverdampfen des Top-Elektrodenmaterials und des Metallkomplexsalzes.

Das Metallkomplexsalz weist die Zusammensetzung  $(Me_1)(Me_2)F_{m+n}$  auf, wobei m und n der Wertigkeit des jeweiligen Metalls entsprechen. Für  $Me_1$  gilt:  $m = 1$  (Li, Na, K) oder  $m = 2$  (Mg, Ca); für  $Me_2$  gilt:  $n = 1$  (Ag) oder  $n = 2$  (Mg, Ca, Zn, Ba) oder  $n = 3$  (Al, Sb, Sm, Yb). Das Metall  $Me_1$  ist vor-

zugsweise Lithium (Li), das Metall Me<sub>2</sub> vorzugsweise Magnesium (Mg), Aluminium (Al), Calcium (Ca), Silber (Ag) oder Barium (Ba).

- 5 Vorteilhaft wird als Metallkomplexsalz eines der Doppel-  
fluoride LiAgF<sub>2</sub>, LiBaF<sub>3</sub> und LiAlF<sub>4</sub> eingesetzt. Weitere  
derartige Doppelfluoride sind beispielsweise NaAgF<sub>2</sub>, KAgF<sub>2</sub>,  
LiMgF<sub>3</sub>, LiCaF<sub>3</sub>, CaAgF<sub>3</sub> und MgBaF<sub>4</sub>. Komplexsalze dieser Art  
sowie Verfahren zu deren Herstellung sind an sich bekannt  
10 (siehe dazu die Ausführungsbeispiele sowie beispielsweise  
„Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie“, 8. Auflage  
(1926), System-Nummer 5 (Fluor), Seiten 58 bis 72).

- Die Top-Elektrode, die im allgemeinen eine Dicke > 100 nm  
15 aufweist, besteht vorzugsweise aus einem der folgenden  
Metalle: Aluminium (Al), Silber (Ag), Platin (Pt) und Gold  
(Au). Das Elektrodenmaterial kann aber auch eine Legierung  
aus zweien dieser Metalle sein. Als weitere Metalle für die  
Top-Elektrode kommen Magnesium (Mg), Calcium (Ca), Zink (Zn),  
20 Antimon (Sb) und Barium (Ba) in Betracht.

Die Bottom-Elektrode besteht im allgemeinen aus Indium-Zinn-  
Oxid (ITO). Weitere mögliche Materialien für die Bottom-  
Elektrode sind Zinnoxid und Wismutoxid. Als Substrat für die  
5 Bottom-Elektrode dient gewöhnlich Glas.

- Das Bauteil nach der Erfindung weist vorzugsweise zwei orga-  
nische Funktionsschichten auf, nämlich eine an der Bottom-  
Elektrode angeordnete Lochleitschicht, welche positive  
30 Ladungsträger transportiert, und eine darauf befindliche  
Emissionsschicht, die auch als Lumineszenzschicht bezeichnet  
wird. Anstelle einer Lochleitschicht können vorteilhaft auch  
zwei oder mehr Lochleitschichten eingesetzt werden.

- 35 Die Materialien für die genannten Schichten sind an sich be-  
kannt. Für die Lochleitschicht(en) wird im vorliegenden Fall  
vorzugsweise N,N'-Bis-(3-methylphenyl)-N,N'-bis-(phenyl)-



benzidin (m-TPD), 4,4',4''-Tris-(N-1-naphthyl-N-phenylamino)-  
triphenylamin (Naphdata) oder N,N'-Bis-phenyl-N,N'-bis-  
 $\alpha$ -naphthyl-benzidin ( $\alpha$ -NPD) verwendet. Das Material für die  
Emissionsschicht ist vorzugsweise Hydroxychinolin-Aluminium-  
5 III-salz ( $\text{Alq}_3$ ). Diese Verbindung kann gleichzeitig auch zum  
Elektronentransport dienen. Für die Emissionsschicht kann  
beispielsweise auch Chinacridon eingesetzt werden, für eine  
gegebenenfalls vorhandene Elektronentransportschicht eines  
der für diesen Zweck bekannten Oxadiazolderivate.

10

Insbesondere im Hinblick auf organische lichtemittierende  
Dioden bietet die Erfindung die folgenden weiteren Vorteile:

- Erleichterte Handhabung

15

Aufgrund der Stabilität des Materials der Top-Elektrode muß  
bei der Herstellung und Weiterverarbeitung von OLEDs nicht  
unter einer Inertgasatmosphäre gearbeitet werden.

- Performance

20

Im Vergleich zu Top-Elektroden aus unedlen Metallen ist die  
Betriebsspannung deutlich erniedrigt und die Lichtausbeute  
und Effizienz erheblich gesteigert.

- Verbesserte Eigenschaften

25

Beispielsweise im Vergleich zu LiF als Material für die  
Zwischenschicht haben Verbindungen wie  $\text{LiAlF}_4$  den Vorteil,  
daß sie weniger hygroskopisch sind, was die Handhabung und  
Lagerung erleichtert. Die Doppelfluoride lassen sich auch  
leichter verdampfen und sind weniger basisch (als LiF),  
wodurch die Verträglichkeit mit den organischen Funktions-  
schichten erhöht wird.

30

Anhand von Ausführungsbeispielen und Figuren soll die Erfin-  
dung noch näher erläutert werden.

Es zeigt:

Figur 1 ein herkömmliches OLED-Display,

Figur 2 ein OLED-Display nach der Erfindung,

35

Figur 3 Leuchtdichte/Spannung-Kennlinien,

Figur 4 Effizienz/Leuchtdichte-Kennlinien,

Figur 5 eine Gegenüberstellung der Leuchtdichte verschiedener Materialien.

Beispiel 1

5

Herstellung von Lithiumaluminiumfluorid  $\text{LiAlF}_4$

Lithiumaluminiumhydrid  $\text{LiAlH}_4$  wird mit destilliertem Wasser vorsichtig hydrolysiert, anschließend wird mit Flußsäure (HF) im Überschuß umgesetzt. Das dabei ausfallende Metallkomplexsalz  $\text{LiAlF}_4$  wird abgesaugt, mehrmals mit Wasser und Ethanol gewaschen und dann getrocknet.

Beispiel 2

15

Herstellung von Lithiumsilberfluorid  $\text{LiAgF}_2$

Eine Lösung stöchiometrischer Mengen von Lithiumhydroxid und Silberacetat in Eisessig werden - unter Lichtausschluß - mit Flußsäure (HF) im Überschuß umgesetzt; dabei fällt das Metallkomplexsalz  $\text{LiAgF}_2$  aus. Nach der Zugabe des gleichen Volumens Ethanol wird das Komplexsalz abgesaugt, mit Ethanol gewaschen und getrocknet.

Beispiel 3

Herstellung von Lithiumbariumfluorid  $\text{LiBaF}_3$

Eine wäßrige Lösung stöchiometrischer Mengen von Lithiumhydroxid und Bariumhydroxid werden mit Flußsäure (HF) im Überschuß umgesetzt. Das Metallkomplexsalz  $\text{LiBaF}_3$  fällt in der Kälte (Eiskühlung) aus; es wird abgesaugt, mehrmals mit Ethanol gewaschen und dann getrocknet.

In entsprechender Weise wird das Metallkomplexsalz  $\text{LiCaF}_3$  hergestellt, wobei die Reaktionslösung erforderlichenfalls eingeeengt wird.

Das Metallkomplexsalz  $\text{LiMgF}_3$  kann in gleicher Weise hergestellt werden, als Ausgangsstoffe werden dabei Lithiummetholat und Magnesiummetholat eingesetzt.

#### 5 Beispiel 4

Herstellung eines herkömmlichen OLED-Displays (10) mit einer Mg/Ag-Kathode (siehe Figur 1)

- 10 Auf ein Glas-Substrat (11) wird eine ITO-Schicht (12) mit einer Dicke von ca. 100 nm aufgebracht. Diese Schicht wird dann photolithographisch in der Weise strukturiert, daß eine streifenförmige Struktur entsteht. Auf das derart vorbehandelte beschichtete Substrat wird - durch thermisches Verdampfen - zunächst eine Schicht aus m-TPD (13) mit einer
- 15 Dicke von ca. 100 nm aufgebracht und dann eine Schicht (14) aus  $\text{Alq}_3$  mit einer Dicke von ca. 65 nm.

- Auf die organische Schicht (14) wird durch thermisches Verdampfen mittels zwei gleichzeitig betriebener Verdampferquellen eine Schicht (15) aus einer Magnesium-Silber-Legierung (Mg:Ag-Mischungsverhältnis 10:1) mit einer Dicke von ca. 150 nm aufgebracht und darauf, ebenfalls durch thermisches Verdampfen, eine Schicht (16) aus reinem Silber mit
- 20 einer Dicke von ca. 150 nm. Die Metallschichten werden dabei durch eine Maske mit streifenförmigen Öffnungen aufgedampft, so daß Kathodenstreifen entstehen, welche senkrecht zu den ITO-Streifen liegen. Jeweils an den Kreuzungspunkten der ITO-Bahnen mit den Metallbahnen entstehen auf diese Weise -
- 30 zusammen mit den dazwischenliegenden organischen Schichten - organische Leuchtdioden mit einer aktiven Fläche von  $2 \times 2 \text{ mm}^2$ . Im Betrieb wird die ITO-Schicht positiv kontaktiert, die Metallbahnen werden negativ kontaktiert.

## Beispiel 5

Herstellung eines OLED-Displays (20) nach der Erfindung  
(siehe Figur 2)

5

Auf ein Glas-Substrat (21) wird eine ITO-Schicht (22) mit einer Dicke von ca. 100 nm aufgebracht. Diese Schicht wird dann photolithographisch in der Weise strukturiert, daß eine streifenförmige Struktur entsteht. Auf das derart vorbehandelte beschichtete Substrat wird - durch thermisches Verdampfen - zunächst eine Schicht aus m-TPD (23) mit einer Dicke von ca. 100 nm aufgebracht und dann eine Schicht (24) aus  $\text{Alq}_3$  mit einer Dicke von ca. 65 nm.

10

15 Auf die organische Schicht (24) wird durch thermisches Verdampfen eine Schicht (25) aus  $\text{LiAlF}_4$  mit einer Dicke von ca. 1 nm aufgebracht und darauf, ebenfalls durch thermisches Verdampfen, eine - als Top-Elektrode dienende - Schicht (26) aus Aluminium mit einer Dicke von ca. 150 nm. Die beiden  
20 Schichten werden dabei entsprechend Beispiel 4 durch eine Maske mit streifenförmigen Öffnungen aufgedampft, so daß organische Leuchtdioden entstehen. Im Betrieb wird die ITO-Schicht positiv kontaktiert, die Top-Elektrode negativ.

In Tabelle 1 sind die Ergebnisse von Messungen an den OLEDs entsprechend den Beispielen 4 und 5 zusammengefaßt. Als charakteristische Kenndaten sind hierbei die Schwellenspannung (der Elektrolumineszenz), die Spannung und die Effizienz, jeweils bei einer Leuchtdichte von  $1500 \text{ cd/m}^2$ ,  
30 die maximale Leuchtdichte und die Leuchtdichte bei einer Stromdichte von  $50 \text{ mA/cm}^2$  aufgeführt.

Tabelle 1

Bei- spiel	Schwellen- spannung [V]	Spannung [V] bei 1500 cd/m <sup>2</sup>	Effizienz [lm/W] bei 1500 cd/m <sup>2</sup>	maximale Leucht- dichte [cd/m <sup>2</sup> ]	Leucht- dichte [cd/m <sup>2</sup> ] bei 50 mA/cm <sup>2</sup>
4	2,08	14,48	0,677	15957	1544
5	1,87	14,12	0,720	18801	1605

Es zeigt sich, daß die Schwellen- und die Betriebsspannung des Displays nach der Erfindung (Beispiel 5) unterhalb der entsprechenden Werte beim herkömmlichen Display (Beispiel 4) liegen, obwohl die Dicke der LiAlF<sub>4</sub>-Schicht nicht optimiert wurde. Die Werte für die Effizienz und die erzielten Leuchtdichten liegen beim Display nach der Erfindung oberhalb der entsprechenden Werte des herkömmlichen Displays.

In Figur 3 sind die Leuchtdichte/Spannung-Kennlinien der Displays nach den Beispielen 4 und 5 dargestellt. Aus dieser Darstellung ist die erhöhte Leuchtdichte des Displays nach der Erfindung klar ersichtlich.

Insgesamt ist folgendes festzustellen:

- Im Display nach der Erfindung (Beispiel 5) findet eine Kathode aus Aluminium Verwendung, mit der normalerweise Effizienzen erzielt werden, welche um ca. 40 bis 50 % unterhalb der entsprechenden Werte bei Mg/Ag-Kathoden (Beispiel 4) liegen. Aluminium ist andererseits aber gegenüber Umwelteinflüssen, wie Luftsauerstoff und Feuchtigkeit, stabiler als Magnesium.
- Durch das Einbringen einer dünnen LiAlF<sub>4</sub>-Schicht zwischen die organischen Funktionsschichten und die Al-Kathode läßt sich aber die Effizienz von OLEDs mit einer Al-Kathode steigern, und zwar sogar über die entsprechenden Werte von OLEDs mit einer Mg/Ag-Kathode hinaus. Auf diese Weise kön-

nen hocheffiziente OLEDs mit stabiler Kathode aufgebaut werden.

#### Beispiel 6

5

Herstellung eines OLED-Displays mit einer Mg/Ag-Kathode

10 Auf ein Glas-Substrat wird eine ITO-Schicht mit einer Dicke von ca. 100 nm aufgebracht. Diese Schicht wird dann photolithographisch in der Weise strukturiert, daß eine streifenförmige Struktur entsteht. Auf das derart vorbehandelte beschichtete Substrat wird - durch thermisches Verdampfen - zunächst eine Schicht aus Naphdata mit einer Dicke von ca. 55 nm aufgebracht, dann eine Schicht aus  $\alpha$ -NPD mit einer  
15 Dicke von ca. 5 nm und schließlich eine Schicht aus Alq<sub>3</sub> mit einer Dicke von ca. 65 nm.

Auf die oberste organische Schicht (aus Alq<sub>3</sub>) wird durch thermisches Verdampfen mittels zwei gleichzeitig betriebener Verdampferquellen eine Schicht aus einer Magnesium-Silber-Legierung (Mg:Ag-Mischungsverhältnis 10:1) mit einer Dicke von ca. 150 nm aufgebracht und darauf, ebenfalls durch thermisches Verdampfen, eine Schicht aus reinem Silber mit einer Dicke von ca. 150 nm. Die Metallschichten werden dabei durch eine Maske mit streifenförmigen Öffnungen aufgedampft, so daß Kathodenstreifen entstehen, welche senkrecht zu den ITO-Streifen liegen. Jeweils an den Kreuzungspunkten der ITO-Bahnen mit den Metallbahnen entstehen auf diese Weise -  
20 zusammen mit den dazwischenliegenden organischen Schichten - organische Leuchtdioden mit einer aktiven Fläche von  
30 2 x 2 mm<sup>2</sup>. Im Betrieb wird die ITO-Schicht positiv kontaktiert, die Metallbahnen werden negativ kontaktiert.

## Beispiel 7

Herstellung eines OLED-Displays mit einer Al-Kathode

- 5 Entsprechend Beispiel 6 wird ein Display mit drei organischen Funktionsschichten aufgebaut. Auf die oberste organische Schicht (aus  $\text{Alq}_3$ ) wird dann durch thermisches Verdampfen - in entsprechender Weise - eine Schicht aus Aluminium mit einer Dicke von 150 nm aufgebracht.

10

## Beispiel 8

Herstellung eines OLED-Displays mit einer Al-Kathode und einer LiF-Zwischenschicht

15

Entsprechend Beispiel 6 wird ein Display mit drei organischen Funktionsschichten aufgebaut. Auf die oberste organische Schicht (aus  $\text{Alq}_3$ ) wird dann durch thermisches Verdampfen eine Schicht aus LiF mit einer Dicke von ca. 0,5 nm auf-  
20 gebracht und darauf, ebenfalls durch thermisches Verdampfen, eine Schicht aus Aluminium mit einer Dicke von ca. 150 nm. Die beiden Schichten werden dabei entsprechend Beispiel 6 durch eine Maske mit streifenförmigen Öffnungen aufgedampft, so daß organische Leuchtdioden entstehen. Im Betrieb wird die  
25 ITO-Schicht positiv kontaktiert, die Al-Kathode negativ.

## Beispiel 9

Herstellung eines OLED-Displays mit einer Al-Kathode und  
30 einer  $\text{LiAlF}_4$ -Ladungsträgerinjektionsschicht

- Entsprechend Beispiel 8 wird ein Display mit drei organischen Funktionsschichten aufgebaut. Auf die oberste organische Schicht (aus  $\text{Alq}_3$ ) wird dann durch thermisches Verdampfen  
35 eine Schicht aus  $\text{LiAlF}_4$  mit einer Dicke von ca. 0,5 nm aufgebracht und darauf, ebenfalls durch thermisches Verdampfen, eine - als Top-Elektrode dienende - Schicht aus Aluminium mit

einer Dicke von ca. 150 nm. Die Strukturierung und die Kontaktierung erfolgen entsprechend Beispiel 8.

#### Beispiel 10

5

Herstellung eines OLED-Displays mit einer Al-Kathode und einer LiAgF<sub>2</sub>-Ladungsträgerinjektionsschicht

Entsprechend Beispiel 6 wird ein Display mit drei organischen Funktionsschichten aufgebaut. Auf die oberste organische Schicht (aus Alq<sub>3</sub>) wird dann durch thermisches Verdampfen eine Schicht aus LiAgF<sub>2</sub> mit einer Dicke von ca. 0,5 nm aufgebracht und darauf, ebenfalls durch thermisches Verdampfen, eine - als Top-Elektrode dienende - Schicht aus Aluminium mit einer Dicke von ca. 150 nm. Die Strukturierung und die Kontaktierung erfolgen entsprechend Beispiel 8.

#### Beispiel 11

20 Herstellung eines OLED-Displays mit einer Al-Kathode und einer LiBaF<sub>3</sub>-Ladungsträgerinjektionsschicht

Entsprechend Beispiel 6 wird ein Display mit drei organischen Funktionsschichten aufgebaut. Auf die oberste organische Schicht (aus Alq<sub>3</sub>) wird dann durch thermisches Verdampfen eine Schicht aus LiBaF<sub>3</sub> mit einer Dicke von ca. 0,5 nm aufgebracht und darauf, ebenfalls durch thermisches Verdampfen, eine - als Top-Elektrode dienende - Schicht aus Aluminium mit einer Dicke von ca. 150 nm. Die Strukturierung und die Kontaktierung erfolgen entsprechend Beispiel 8.

In Tabelle 2 sind die Ergebnisse von Messungen an den OLEDs entsprechend den Beispielen 6 bis 11 zusammengefaßt. Als charakteristische Kenndaten sind hierbei die Schwellenspannung (der Elektrolumineszenz), die Spannung und die Effizienz, jeweils bei einer Leuchtdichte von 1500 cd/m<sup>2</sup>,



sowie die Leuchtdichte bei einer Stromdichte von 50 mA/cm<sup>2</sup> aufgeführt.

Tabelle 2

5

Bei- spiel	Schwellen- spannung [V]	Spannung [V] bei 1500 cd/m <sup>2</sup>	Effizienz [lm/W] bei 1500 cd/m <sup>2</sup>	Leuchtdichte [cd/m <sup>2</sup> ] bei 50 mA/cm <sup>2</sup>
6	3,19	9,96	1,08	1722
7	7,15	16,52	0,48	1275
8	3,17	9,47	1,19	1809
9	4,23	11,97	0,88	1684
10	3,49	10,86	1,00	1745
11	2,56	9,58	1,26	1948

Es zeigt sich, daß die Schwellen- und die Betriebsspannungen der Displays nach der Erfindung (Beispiele 9 bis 11), die eine Al-Kathode und eine Ladungsträgerinjektionsschicht aus einem Metallkomplexsalz aufweisen, mit den Werten vergleichbar sind, die bei Displays mit einer Mg/Ag-Kathode bzw. mit einer Al-Kathode und einer LiF-Zwischenschicht (Beispiele 6 und 8) erhalten werden und deutlich unterhalb der entsprechenden Werte bei einem Display mit reiner Al-Kathode (Beispiel 7) liegen. Die Displays nach der Erfindung sind auch hinsichtlich der Effizienz und der Leuchtdichte mit den Mg/Ag- und Al-LiF-Displays vergleichbar, wobei insbesondere ein Display mit einer LiBaF<sub>3</sub>-Ladungsträgerinjektionsschicht (Beispiel 11) hohe Werte zeigt.

20

In Figur 4 sind Effizienz/Leuchtdichte-Kennlinien der Displays nach den Beispielen 6 bis 11 dargestellt. Aus dieser Darstellung ist insbesondere die überragende Stellung eines Al-LiBaF<sub>3</sub>-Displays nach der Erfindung klar ersichtlich.

25

Insgesamt ist festzustellen, daß sich durch das Einbringen dünner Schichten aus einem Metallkomplexsalz, wie LiAlF<sub>4</sub>,

LiAgF<sub>2</sub> und LiBaF<sub>3</sub>, zwischen die organischen Funktionsschichten und die Kathode die Effizienz von OLEDs mit einer Al-Kathode über die entsprechenden Werte von OLEDs mit einer Mg/Ag-Kathode hinaus steigern läßt. Auf diese Weise können  
5 hocheffiziente OLEDs mit stabiler Kathode aufgebaut werden.

In Figur 5 sind die Werte für die Leuchtdichte (bei einer Stromdichte von 50 mA/cm<sup>2</sup>) der Materialien nach den Beispielen 6 bis 11 einander gegenübergestellt. Auch hieraus  
10 ergeben sich die guten Ergebnisse, die sich mit den Displays nach der Erfindung erzielen lassen.

## Patentansprüche

1. Organisches elektrolumineszierendes Bauteil, insbesondere  
5 organische lichtemittierende Diode, g e k e n n z e i c h -  
n e t durch

- eine auf einem Substrat (21) befindliche transparente  
Bottom-Elektrode (22),
- eine Top-Elektrode (26) aus einem gegen Sauerstoff und  
10 Feuchtigkeit inertem Metall,
- wenigstens eine zwischen der Bottom-Elektrode (22) und der  
Top-Elektrode (26) angeordnete organische Funktionsschicht  
(23, 24) und
- eine ein Metallkomplexsalz der Zusammensetzung  
15 (Me1) (Me2)  $F_{m+n}$  enthaltende Ladungsträgerinjektionsschicht  
(25), wobei folgendes gilt:  
m und n sind jeweils eine ganze Zahl entsprechend der  
Wertigkeit der Metalle Me1 und Me2,  
Me1 = Li, Na, K, Mg oder Ca,  
20 Me2 = Mg, Al, Ca, Zn, Ag, Sb, Ba, Sm oder Yb,  
mit der Maßgabe: Me1  $\neq$  Me2.

2. Bauteil nach Anspruch 1, d a d u r c h g e k e n n -  
z e i c h n e t , daß die Top-Elektrode (26) aus Aluminium,  
5 Silber, Platin oder Gold besteht oder aus einer Legierung aus  
zwei dieser Metalle.

3. Bauteil nach Anspruch 1 oder 2, d a d u r c h g e -  
k e n n z e i c h n e t , daß die Ladungsträgerinjektions-  
30 schicht (25) zwischen der Top-Elektrode (26) und der organi-  
schen Funktionsschicht (24) angeordnet ist.

4. Bauteil nach einem der Ansprüche 1 bis 3, d a d u r c h  
g e k e n n z e i c h n e t , daß die Ladungsträgerinjek-  
35 tionsschicht (25) eine Dicke zwischen 0,1 und 20 nm aufweist.

5. Bauteil nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß das Metall Me<sub>1</sub> Lithium (Li) und/oder das Metall Me<sub>2</sub> Magnesium (Mg), Aluminium (Al), Calcium (Ca), Silber (Ag) oder Barium (Ba) ist.

6. Bauteil nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß das Metallkomplexsalz LiAlF<sub>4</sub>, LiAgF<sub>2</sub> oder LiBaF<sub>3</sub> ist.

7. Bauteil nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß zwischen der Bottom-Elektrode (22) und der Top-Elektrode (26) zwei organische Funktionsschichten (23, 24) angeordnet sind, wobei sich auf der Bottom-Elektrode (22) eine Lochleitschicht (23) und auf dieser Schicht eine Emissionsschicht (24) befindet.

8. Bauteil nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Lochleitschicht (23) N,N'-Bis-(3-methylphenyl)-N,N'-bis-(phenyl)-benzidin, 4,4',4''-Tris-(N-1-naphthyl-N-phenyl-amino)-triphenylamin oder N,N'-Bis-phenyl-N,N'-bis- $\alpha$ -naphthyl-benzidin enthält und/oder die Emissionsschicht (24) Hydroxychinolin-Aluminium-III-salz.

9. Bauteil nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Bottom-Elektrode (22) aus Indium-Zinn-Oxid besteht.

10. Bauteil nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß auf der wenigstens einen organischen Funktionsschicht (23, 24) eine Elektronentransportschicht angeordnet ist.

## Zusammenfassung

## Organisches elektrolumineszierendes Bauteil

- 5 Das organische elektrolumineszierende Bauteil nach der Erfindung weist folgende Bestandteile auf:
- eine auf einem Substrat (21) befindliche transparente Bottom-Elektrode (22),
  - eine Top-Elektrode (26) aus einem gegen Sauerstoff und
  - 10 Feuchtigkeit inertem Metall,
  - wenigstens eine zwischen der Bottom-Elektrode (22) und der Top-Elektrode (26) angeordnete organische Funktionsschicht (23, 24) und
  - eine ein Metallkomplexsalz der Zusammensetzung
  - 15  $(Me_1)(Me_2)F_{m+n}$  enthaltende Ladungsträgerinjektionsschicht (25), wobei folgendes gilt:
  - m und n sind jeweils eine ganze Zahl entsprechend der Wertigkeit der Metalle  $Me_1$  und  $Me_2$ ,
  - $Me_1 = Li, Na, K, Mg$  oder  $Ca$ ,
  - 20  $Me_2 = Mg, Al, Ca, Zn, Ag, Sb, Ba, Sm$  oder  $Yb$ ,
  - mit der Maßgabe:  $Me_1 \neq Me_2$ .

FIG 2

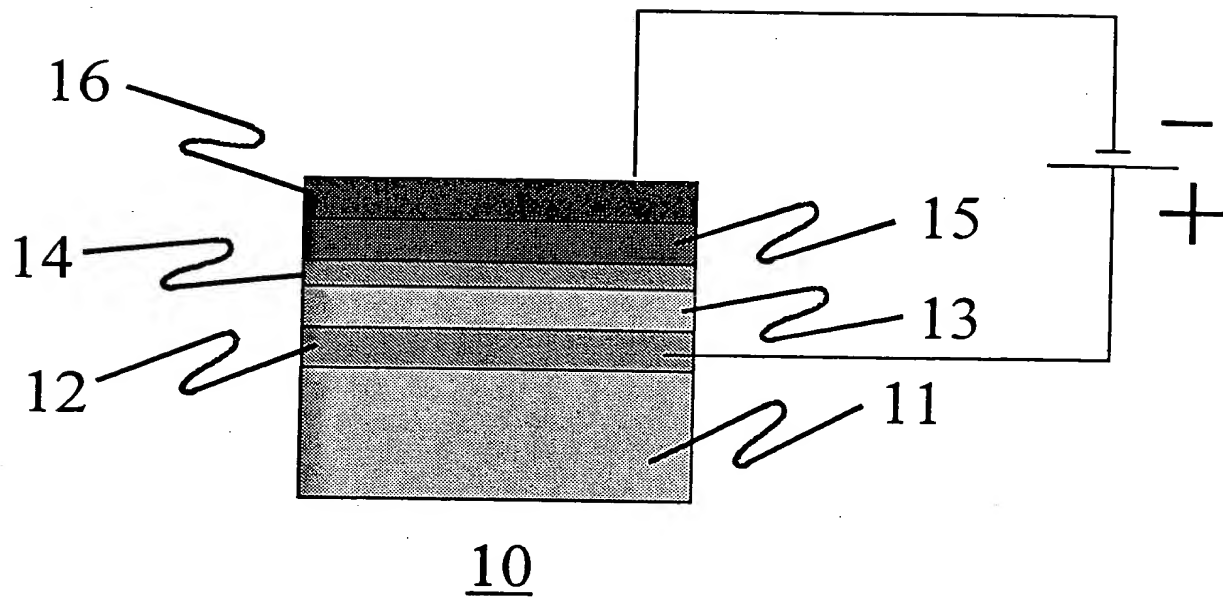


FIG 1

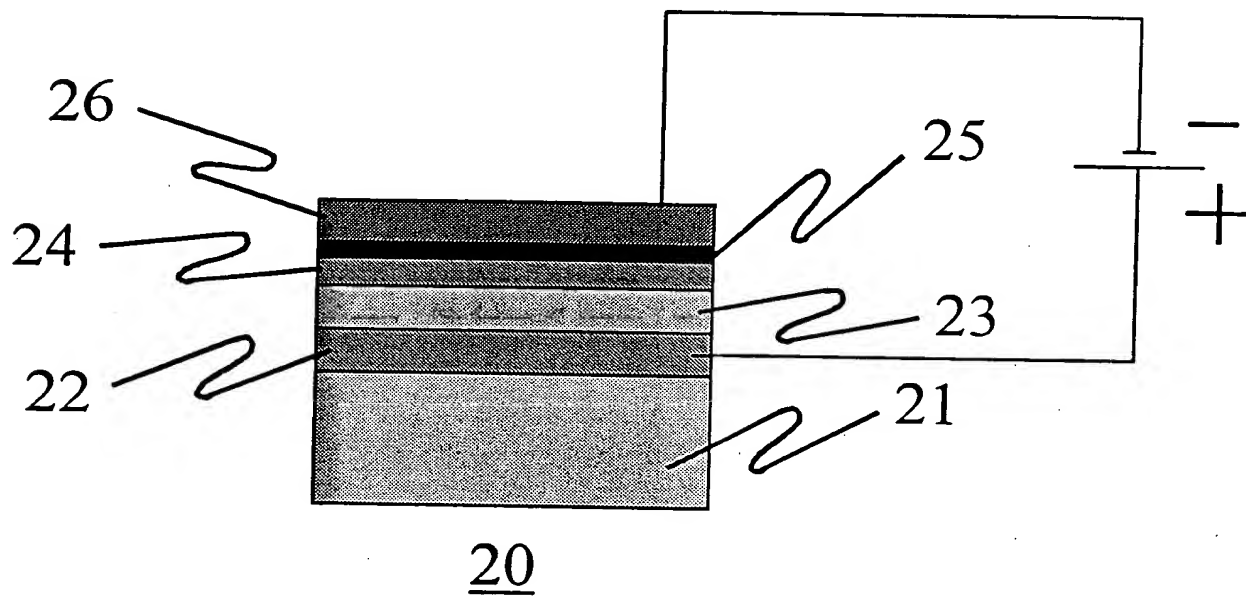


FIG 2

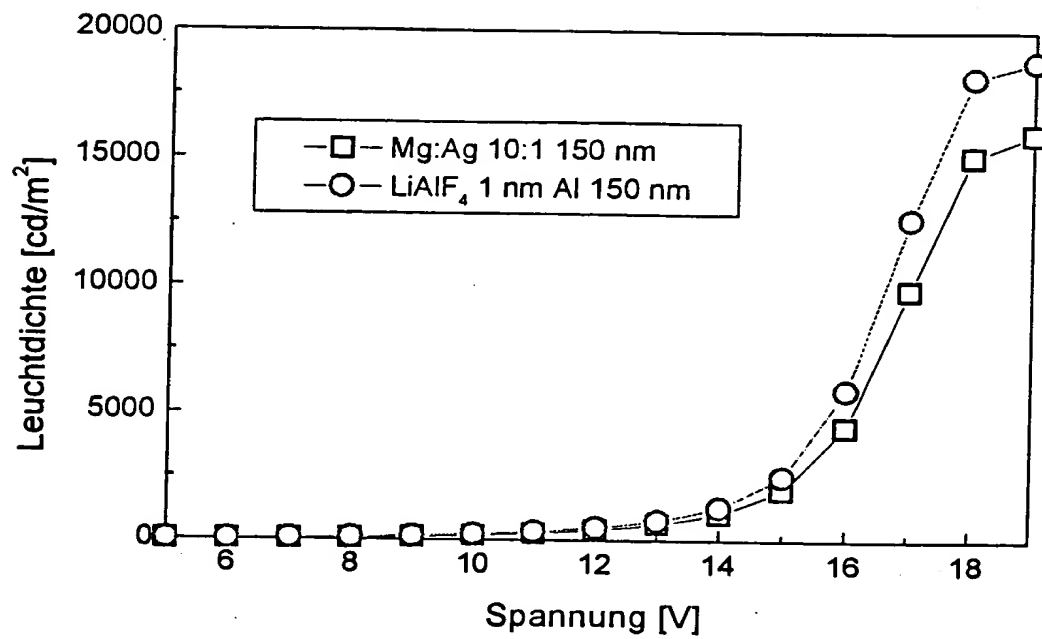


FIG 3

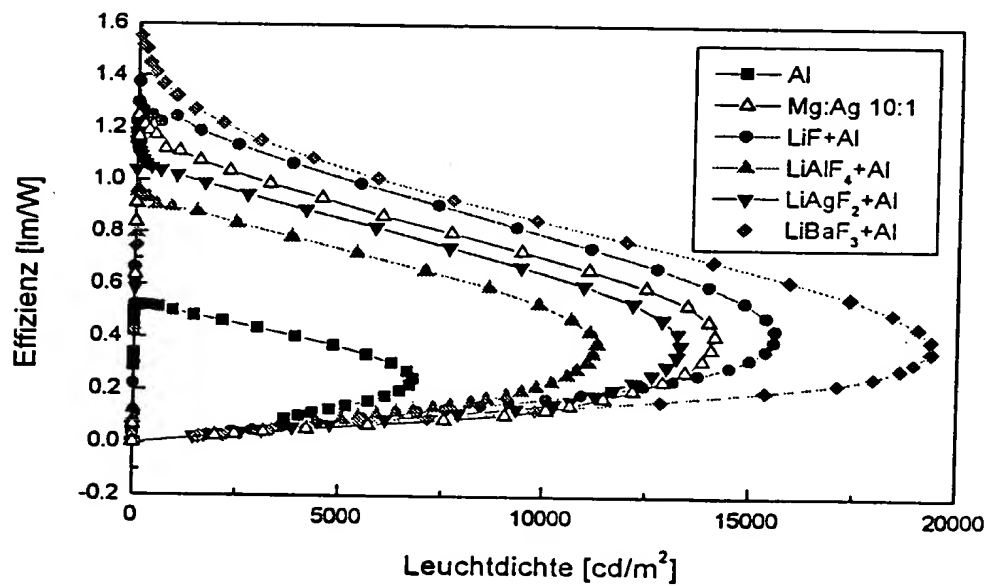


FIG 4

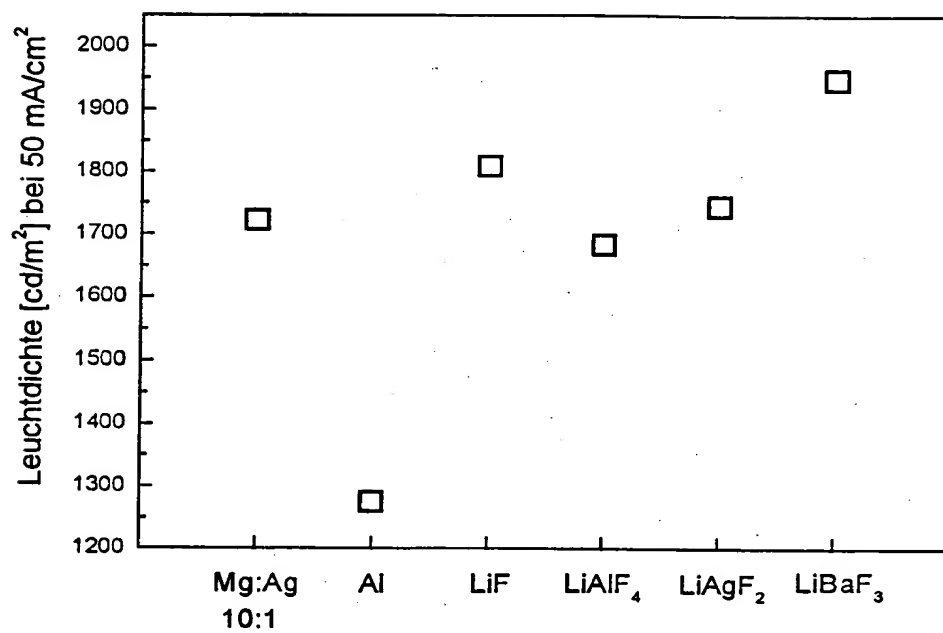


FIG 5